

Title	高分子溶液への蛍光法の応用
Author(s)	柳田, 具美
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/29740">http://hdl.handle.net/11094/29740</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	柳 田 具 美 <small>やなぎ だ とも み</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 5 7 2 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 1 月 1 3 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	高分子溶液への蛍光法の応用
論文審査委員	(主査) 教授 藤田 博 (副査) 教授 田所 宏行 助教授 石田 陽一

### 論 文 内 容 の 要 旨

高分子試料の水溶液中に分散せしめた蛍光残基のもつ回転摩擦係数  $\zeta_r$  を実験的に求めた。高分子試料としてポリエチレンオキシド (PEO), あるいはポリアクリル酸アミド (PAA) を用いた。蛍光染料はウラニン, あるいは PEO 又は PAA の分子鎖末端にウラニンを化合させたものである。高分子濃度の変化に伴う  $\zeta_r$  の変化は温度  $T$  が一定の条件下では高分子の分子量  $M$  には独立である。PEO 水溶液の定常流粘性  $\eta$  の  $T$  依存性は寺本らの報告によれば,  $M$  が 1000 以上の場合には  $\zeta_r$  と同様に  $M$  に独立となる。PAA 水溶液の定常流粘性を  $T$  と濃度の広域にわたって測定した。粘性流動に対する見かけの活性化エネルギー  $E_a$  をこれらのデータから計算すると, PAA-水系では明らかに  $E_a$  が  $M$  に依存し, PEO-水系とは異なる。特に比較的低濃度の領域では  $M$  依存性が著しい。それゆえ,  $\eta$  の  $T$  依存性を  $\zeta_r$  の  $T$  依存性だけで完全に表現することはできない。ここで, 一般式  $\eta = KM\zeta\phi_p G (M/M_c)$  を基礎に, 上述の効果を包含するように理論を発展させた。ただし,  $K$  は系に固有の定数,  $\phi_p$  は溶液中における高分子セグメントの体積分率,  $M_c$  は主鎖がからみあっている点と点の間の平均分子量, そして  $G$  は,  $\eta$  に対する鎖のからみあいの寄与を表わす関数である。ここで,  $\zeta$  が蛍光法から得られた  $\zeta_r$  と同じ濃度及び温度依存性をもつこと, および  $M_c$  は  $\phi_p$  と  $T$  との関数正式  $M_c = M_c^0(\phi_p)_{exp}^{-\beta}(-E_c/RT)$  で表わされることを要請する。  $E_c$  は濃厚溶液中における鎖のからみあい形成のためのエネルギーを表わすものと考えられる。PAA-水系のデータから計算した  $G$  の値は,  $M/M_c$  に対してプロットすると予想したように単一の合成曲線を形成する。  $E_a$  の  $M$  依存性は  $G$  に対する合成曲線の性質と  $E_c$  値が 0 でないことに起因する。  $E_c=0$  ならば  $G$  は  $T$  に独立である。PEO 水系はかかる場合に相当している。

## 論文の審査結果の要旨

高分子濃厚溶液の粘度  $\eta$  は、溶質高分子鎖の運動単位（セグメント）と溶媒の間の摩擦係数  $\zeta$  に比例する。即ち  $\eta = F\zeta$ 。係数  $F$  は高分子鎖の長さ即ち、分子量及び濃度に比例するばかりでなく、高分子鎖のからみあいの度合い関係する。 $\zeta$  は高分子の分子量  $M$  には関係しないはずであるが、溶液の濃度  $C$ 、温度  $T$  によってかわると考えられる。これまでは、 $F$  の温度依存性はないものと仮定して研究が進められてきた。この仮定の下では  $\eta$  を  $C, T, M$  の関数として温定することによって  $\zeta$  と  $F$  とを求めることができる。しかしながらこの仮定の成立しない場合のあることも十分考えられる。高分子のからみあい点の強さが温度に関係する場合である。本論文は、このような場合の粘度のデータの解析法として新しい考えを提出し、実験的にその妥当性を検討した。

$F$  が温度によるときはもはや  $\eta$  の測定だけからは  $F$  と  $\zeta$  とを分離することができないので、柳田君は  $\zeta$  を別の測定から求めることを考え、その方法として螢光法を用いた。このために高分子鎖の末端に螢光染料分子（ウラン）をつけ、そのブラウン運動によっておこる螢光偏光度の解消を測定することによって螢光分子の摩擦係数  $\zeta_r$  を  $T, C, M$  の関数として求めた。予期の如く  $M$  による変化はなかった。柳田君は  $\eta$  の式の  $\zeta$  は  $C, T$  依存性に関する限り  $\zeta_r$  と同じと考え（ $\zeta$  と  $\zeta_r$  の比例性）、別に測定した  $\eta$  を  $\zeta_r$  でわることによって  $F$  を  $C, T, M$  関数として計算した。このデータを解析するために、従来の Fox らの  $F$  に関する式を拡張したもの  $F = KCMG(M/M_0)$  を仮定し、関数  $G$  の形を定めた。ここに  $M_0$  は高分子鎖のからみあい点の間の分子量で、これが  $C, T$  と共にかわるため  $C, T$  依存性をもつ。従来の研究ではすべて  $M_0$  は  $T$  に無関係としている。

以上の考えをポリエチレン・オキシド+水系及びポリアクリル・アמיד+水系について適用し、前者の系では  $M_0$  が温度に依存しない事、後者の系では  $M_0$  が  $\exp(-E_e/RT)$  の形で温度と共に変わり、 $E_e$  は約 2 kcal/mole なることを示した。ポリアクリル・アמידの強いゲル化性からこの  $E_e$  の値は妥当と思われる。

本論文は、柳由君が J. Phys. Chem., 71, 2416 (1967); 同誌72, 1265 (1968) に発表したものをまとめ、螢光測定法、粘度測定法などについて詳細に補足した結果であるが独創性のある研究であり、泥沼的な高分子濃厚溶液のレオロジーの分野に新しい研究方法を提案したという意味で理学博士の学位論文として価値あるものとみとめられる。